

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-158051

(43)Date of publication of application : 21.06.1989

(51)Int.Cl.

C08J 9/00  
H01B 1/06  
H01M 10/40

(21)Application number : 63-237500

(71)Applicant : TOA NENRYO KOGYO KK

(22)Date of filing : 24.09.1988

(72)Inventor : ITO TAKUJI  
SAEKI KAZUO  
KONO KOICHI

(30)Priority

Priority number : 62237516 Priority date : 24.09.1987 Priority country : JP

### (54) THIN MEMBRANE ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title thin membrane having low electrical resistance and excellent mechanical strength and utilized for primary batteries, sensors, etc., by filling an ion conductor into the pores of a specific solid high polymer porous thin membrane.

CONSTITUTION: An ion conductor (e.g., polyethylene glycol) is filled into the pores of a solid high polymer porous membrane (e.g., PE having a weight-average mol.wt. of  $\geq 5 \times 10^5$ ) having a membrane thickness of 0.1W50 $\mu$ m (preferably 2W25 $\mu$ m), a porosity of 40W90% (preferably 60W90%), an average penetrated pore diameter of 0.001W0.1 $\mu$ m (preferably 0.005W0.1 $\mu$ m) and a breaking strength of 200kg/cm<sup>2</sup> (preferably 500kg/cm<sup>2</sup>) to provide the objective thin membrane. It is preferable for the ion conductor to have a surface tension of  $\leq 50$ dyen.cm<sup>-1</sup> at 20° C and a contact angle of  $\leq 70^\circ$  with the solid high polymer porous membrane in order to subject the ion conductor to capillary condensation in the pores for the immobilization thereof.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-158051

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月21日

C 08 J 9/00  
H 01 B 1/06  
H 01 M 10/40

8517-4F

A-8832-5E

A-8424-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 薄膜電解質

⑯ 特 願 昭63-237500

⑰ 出 願 昭63(1988)9月24日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)9月24日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-237516

㉑ 発 明 者 伊 藤 卓 爾 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内  
㉒ 発 明 者 佐 伯 和 男 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内  
㉓ 発 明 者 河 野 公 一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内  
㉔ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号  
㉕ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

薄膜電解質

## 2. 特許請求の範囲

1. 膜厚が0.1  $\mu\text{m}$ ～50  $\mu\text{m}$ 、空孔率が40%～90%、破断強度が200 kg/cm<sup>2</sup>以上、そして平均貫通孔径が0.001  $\mu\text{m}$ ～0.1  $\mu\text{m}$ である固体高分子多孔膜の空孔中にイオン導電体を充填して成る電解質薄膜。

2. 固体高分子多孔膜の空孔中に、20℃における表面張力が70 dyne/cm<sup>2</sup>以下であり、且つ固体高分子多孔膜との接触角が90℃以下である液体状イオン導電体を毛管凝縮して成る特許請求の範囲第1項記載の電解質薄膜。

3. イオン導電体がポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはこれらの誘導体またはこれらをセグメントとして含有する高分子と、アルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩又はプロトン酸との複合体である特許請求範囲第1項、又は第2項記載の電解質薄膜。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電解質薄膜に係る。電解質薄膜は一次電池、二次電池、エレクトロクロミックデバイス、センサーなど、電気抵抗が低く、かつすぐれた機械的強度が要求される分野に広く利用できる。

〔従来の技術〕

固体高分子電解質膜としてはスルホン酸基をもつパーフルオロカーボン系の膜(商品名Nafion®)に代表されるイオン交換膜やポリエチレンオキサイド(以下PEOと称する)とアルカリ金属塩との複合体に代表されるイオン導電性材料などがあり、広く研究され、一部実用化されている。これらの膜は固体であるために液洩れがなく、加工し易く、コンパクトであるという利点をもっている。パーフルオロスルホン酸やパーフルオロカルボン酸などのイオン交換膜は化学的、熱的性質にすぐれ、正極や負極と一体化したコンパクトなセルを構成できるので食塩電解に利用され、さらに燃

料電池や水電解等への応用も検討されている。  
 PEOとアルカリ金属塩( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{O}_4$ ,  
 $\text{LiAsF}_6$ など)との複合体は出力密度やエネルギー  
 密度の大きな二次電池や一次電池、エレクトロク  
 ロミック素子やセンサーへの応用が期待されてい  
 る。

#### (発明が解決しようとする課題)

固体高分子電解質膜を用いる系では電気エネル  
 ギー効率が膜の電気抵抗によるオーム損のために  
 低下するという問題がある。PEOとアルカリ金  
 属塩との複合体のようなイオン導電体を用いた固  
 体高分子電解質膜は固体であるという利点がある  
 が、鉱酸、アルカリ、塩などの水溶液系に比して  
 常温では比導電率が2~3桁低く、膜のオーム損  
 の制約から用途が限定される。例えば、50  $\mu\text{m}$ の  
 膜厚で常温における比導電率が $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で  
 あるような電解質膜の実効抵抗は5000 ohm $\cdot\text{cm}$ とな  
 る。電気抵抗を下げるためには薄膜化が一つの解  
 決策であるが、主として力学的強度の制約から限

界があり、例えば25  $\mu\text{m}$ 以下の膜厚で実用的な強  
 度を有する固体高分子電解質薄膜は知られていな  
 い。

#### (課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記問題点を解決すべく、イオ  
 ン導電性と力学的強度を両立させ、実用性の観点  
 からコスト低減に効果的な固体高分子電解質膜の  
 開発について種々検討した結果、膜厚が0.1  $\mu\text{m}$ ~  
 50  $\mu\text{m}$ 、空孔率が40%~90%、破断強度が  
 200 kg/cm以上そして平均貫通孔径が0.001~  
 0.1  $\mu\text{m}$ である固体高分子多孔膜を調製し、その穴  
 部分にイオン導電体を密充填することにより、そ  
 の目的を達成することができることを見出し、本  
 発明を完成した。

すなわち、本発明は膜厚が0.1  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ 、空  
 孔率が40%~90%、破断強度が200 kg/cm以上、  
 そして細孔径が0.001  $\mu\text{m}$ ~0.1  $\mu\text{m}$ である固体  
 高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン導電性材料を  
 充填して成る電解質薄膜にある。

本発明において用いる固体高分子多孔性薄膜は、  
 その空孔中にイオン導電体を充填し、固体状の電  
 解質として十分な機能を安定的に保持する様に設  
 計される。すなわち、本発明における多孔性薄膜  
 の厚さは、0.1  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは  
 0.1  $\mu\text{m}$ ~25  $\mu\text{m}$ である。厚さが0.1  $\mu\text{m}$ 未満では支  
 持膜としての機械的強度の低下および取り扱い性  
 の面から実用に供することが難しい。一方、50  
 $\mu\text{m}$ を超える場合に実効抵抗を低く抑えるという観  
 点から好ましくない。また、多孔性薄膜の空孔率  
 は、40%~90%とすべきであり、好ましくは  
 60%~90%の範囲である。空孔率が40%未  
 満では電解質としてのイオン導電性が不十分とな  
 り、一方90%を超えると支持膜としての機能的  
 強度が小さくなり実用に供することが難しい。ま  
 た粒子透過法により測定した平均貫通孔径が0.001  
 $\mu\text{m}$ ~0.1  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは0.005  $\mu\text{m}$ ~0.05  $\mu\text{m}$   
 とする。さらに、粒子透過法で測定した最大孔径  
 は平均孔径に対して200%以下、好ましくは130  
 %以下とする。平均貫通孔径が0.001  $\mu\text{m}$ 未満にな

ると、イオン導電体の空孔内への充填が幾何学的  
 制約のため困難となり、また0.1  $\mu\text{m}$ 以上では毛管  
 凝縮作用によるイオン導電体の空孔内への充填、  
 および漏出防止が困難となる。さらに、その破断  
 強度は200 kg/cm以上、好ましくは500 kg/cm以  
 上を有することにより支持膜としての実用化を可  
 能とする。

本発明に用いる多孔性薄膜は上記のようなイオ  
 ン導電体の支持体としての機能を持ち、機械的強  
 度のすぐれた高分子材料からなる。化学的安定性  
 の観点から、例えばポリオレフィン、ポリテトラ  
 フルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンを用い  
 ることができるが、本発明の多孔構造の設計や薄  
 膜化と機械的強度の両立の容易さの観点から、特  
 に重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上のポリオレフ  
 インが適当である。すなわち、オレフィンの単独  
 重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレ  
 フィンで、その重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上、  
 好ましくは $1 \times 10^6 \times 1 \times 10^7$ のものである。  
 例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレ

ノープロピレン共重合体、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などがあげられる。これらのうちでは重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上のポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる透過膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィン、超延伸により極薄で高強度の製膜が可能とし、実効抵抗の低い高イオン導電性薄膜の支持体となる。重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンでは、超延伸による極薄高強度の膜が得られない。

上記のような多孔性薄膜は次のような方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流動パラフィンのような溶媒中に1重量%~15重量%を加熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート中に含まれる溶媒量を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出処理して10重量%~90重量%とする。このゲル状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、面倍率で

10倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去した後に乾燥する。

この様にして得られた高分子多孔体の平均貫通孔径の測定には水銀ポロシメーター法、電顕法、粒子透過法、ガス吸着法等の方法があるが、本発明がイオンの物質移動の促進に関するという観点から粒子透過法が好適であり、本発明では以下の方法に拠った。即ち、大きさの均一で径が既知のポリスチレンラテックス微粒子の水分散液を用いて圧力1 kg/cm<sup>2</sup>で膜透過試験を行い濾液への微粒子の漏れを検査することにより孔径を求めた。濾液の検査は、微粒子の捕捉できるチェック用膜で濾液を再濾過し、その膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察し、微粒子の漏れを判定した。

ポリスチレンラテックス微粒子が透過し得ないほど微細な貫通孔(0.05 $\mu$ m以下)の孔径は分子量既知の水溶性線状高分子デキストランおよびポリエチレングリコールの0.3重量%水溶液を用いて圧力1 kg/cm<sup>2</sup>で膜透過試験を行い、50%の透過

率を示す分子量の値から換算した。すなわち、溶液状態にある線状高分子は球状の糸まり状でその直径dは分子鎖の両末端2乗平均距離( $r^2$ )に対して近似的に $(d/2)^2 = \langle r^2 \rangle$ の関係にあると考えてよい。高分子溶液における粘性と分子の広がりに関するFloryの理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta] M = 2.1 \times 10^{-21} \langle r^2 \rangle^{3/2}$$

が成立するので、固有粘度( $\eta$ )の測定値と公称分子量Mからdを算出することができる。

また、高分子多孔体の最大孔径は0%の最小粒径あるいは水溶性線状高分子デキストランの最小分子量から換算した。

本発明で用いるイオン導電体としてはアルカリ金属塩またはプロトン酸と、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミン等の極性高分子との複合体、あるいはこれらの高分子をセグメントとして含有する網目状、又は架橋状高分子との複合体を用いることができる。ポリエーテル、例えばポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール

あるいはそれらの共重合体は分子量および重合度の異なる液状および粉末状の試薬が市販されており、簡便に用いることができる。すなわち、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール・モノエーテル、ポリエチレングリコール・ディエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール・モノエーテル、ポリプロピレングリコール・ディエーテル等のポリエーテル類、またはこれらのポリエーテル類の共重合体であるポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・モノエーテル、またはポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・ディエーテル、これらのポリオキシアルキレン類と、エチレンジアミンとの縮合物、りん酸エステルや飽和脂肪酸または芳香族エステル等を用いることができる。さらにポリエチレングリコールとジアルキルシロキサンとの共重合体(例えば、成瀬ら、Polymer Preprints, Japan Vol.34, No.7、2021~2024(1985)、および特開昭60-217263号公報)、

ポリエチレングリコールと無水マレイン酸の共重合体 (例えば C.C. Lee ら、Polymer, 1982、Vol 23 May 681~689)、およびポリエチレングリコールのモノメチルエーテルとメタクリル酸との共重合体 (例えば、N. Kobayashi ら、J. Physical Chemistry, Vol. 89, No 6、987~991 (1985)) はそれぞれアルカリ金属イオンとの複合体を形成し、室温でのイオン伝導度が  $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であることが知られており、本発明の薄膜電解質を構成する材料として好適である。

これらの高分子化合物と複合体を形成するものとしてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩またはプロトン酸を用いることができる。陰イオンとしてはハロゲンイオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、トリフッ化メタンスルホン酸イオン、ホウフッ化イオン等がある。フッ化リチウム (LiF)、ヨウ化ナトリウム (NaI)、ヨウ化リチウム (LiI)、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、チオシアン酸ナトリウム ( $\text{NaSCN}$ )、トリフッ化メタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ホウフッ化リ

チウム ( $\text{LiBF}_4$ )、ヘキサフッ化りん酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、りん酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、トリフッ化メタンスルホン酸、テトラフッ化エチレンスルホン酸 ( $\text{C}_2\text{F}_6(\text{SO}_3\text{H})_2$ )、ヘキサフッ化ブタンスルホン酸 ( $\text{C}_4\text{F}_{10}(\text{SO}_3\text{H})_4$ )、などを具体例として挙げるることができる。

本発明の電解質薄膜の製造法としては、①溶液状のイオン導電体、溶媒に溶解させたイオン導電体、または溶媒中にゾル状またはゲル状に微分散させたイオン導電体を固体高分子多孔性薄膜に含浸させるか、塗布またはスプレーした後溶剤を除去する、②多孔性薄膜の製造工程でイオン導電体の溶液または、そのゾルまたはゲル状の分散溶液を混合した後製膜する、③イオン導電体の単量体や可溶性プレカーサーを固体高分子多孔性薄膜に含浸させるか、塗布またはスプレーした後、空孔内で反応させる、等の方法を用いることができる。

含浸、塗布またはスプレー法は本発明の固体高分子多孔体が  $0.001 \sim 0.1 \text{ mm}$  の平均貫通孔径をもち、接触角が  $90^\circ$  以下の溶液に対して毛管凝縮

作用により孔中にとり込む性質を応用するものである。従って、固体高分子に対する溶液の接触角が  $90^\circ$  以下、好ましくは  $70^\circ$  以下の系に対しては表面改質の処理なしに広く適用できる。溶媒に溶解させたイオン導電体の表面張力を  $\gamma$ 、固体高分子に対する接触角を  $\theta$ 、および空孔を半径  $R$  の円筒形の毛細管と仮定すると、イオン導電体の溶液を毛細管内に凝縮させ、保持する力  $\Delta P$  は

$$\Delta P = \frac{2 \gamma \cos \theta}{R}$$

と近似できる。従って、イオン導電体を空孔中に充満するためには接触角が  $90^\circ$  以下であると同時に多孔膜が本発明に示されるごとく小さい孔径を有することが重要である。例えば孔径を  $1 \text{ }\mu\text{m}$  から  $0.01 \text{ }\mu\text{m}$  に下げることにより  $\Delta P$  は 2 桁増大する。溶媒として用いる有機化合物の表面張力は水やアルカリ金属塩などに比して小さく、例えば空気中、 $20^\circ\text{C}$  でアセトニトリル  $20 \text{ dyne/cm}$ 、塩化メチレン  $28 \text{ dyne/cm}$ 、ベンゼン  $29 \text{ dyne/cm}$  であり、エチレングリコール、ディエチレングリコール、

およびトリエチレングリコールは  $44 \sim 46 \text{ dyne/cm}$  である。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩またはプロトン酸の添加により表面張力は一般に増加する傾向にあるが、上記  $\Delta P$  を大きくする効果は相対的に小さい。毛管凝縮作用によりイオン導電体の溶液を高分子多孔体中に含浸、塗布またはスプレー法により充満するためには接触角の制御も重要である。接触角を  $90^\circ$  以下にするには溶媒の選択、または高分子多孔体の表面処理によって達成できる。例えば、有機溶媒のポリオレフィンに対する接触角はベンゼン  $5^\circ$  以下、ヨウ化メチレン  $52^\circ$ 、ホルムアミド  $77^\circ$ 、グリセリン  $79^\circ$  である。さらに、高分子多孔膜の表面処理の例としてポリオレフィン多孔膜を用いる場合には、アルコールやアクリル酸にて浸漬処理、またはプラズマ処理したり、親水性有機炭化水素の単量体をグラフト重合 (特開昭 61-106640 号公報) させることにより、使用する溶液に対するぬれ特性を制御することができる。

本発明の電解質薄膜の製法のうちでは、特に含

浸、塗布またはスプレー法が簡便で、かつ均質な薄膜を形成する上から好ましい。例えば、固体高分子多孔膜として重量平均分子量が  $5 \times 10^3$  以上のポリエチレンを用い、イオン導電体としてアルカリ金属塩とポリエチレングリコールを用いる場合には以下の方法に従うことができる。

重量平均分子量  $5 \times 10^3$  以上のポリオレフィン、溶媒中で加熱溶解して均一な溶液に調製する。このときの溶媒としては、該ポリオレフィンを十分に溶解できるもので、例えば飽和脂肪族炭化水素、環式炭化水素、芳香族炭化水素またはこれらの混合物などがあげられる。好適な例としては、パラフィン油、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラリンなどの脂肪族または環式の炭化水素あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられる。加熱溶解は、該ポリオレフィンが溶媒中でゲル化する温度よりも高く溶媒中に完全に溶解する温度で行われる。温度はポリオレフィンの種類および使用される溶媒により異なるが、一般には  $140^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$  の範囲である。また、溶

液中に存在するポリオレフィンの濃度は 1 重量%  $\sim 15$  重量%、好ましくは 2 重量%  $\sim 8$  重量%である。

このポリオレフィン溶液を適宜選択されるダイスからシート状に押し出し、あるいは支持体上に流延し、水浴、空気浴、溶剤などでゲル化温度以下、好ましくは  $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$  の温度に少なくとも  $50^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で冷却してゲル状シートを形成する。ゲル状シートの厚さは通常  $0.1 \text{ mm} \sim 1.0 \text{ mm}$  程度に形成する。このゲル状シートは、ポリオレフィン溶解時の溶媒で膨潤されたもので脱溶媒処理することが好ましい。

ゲル状シート中の溶媒を除去する方法としては、ゲル状シートの加熱による溶媒の蒸発除去、圧縮による除去、揮発性の溶剤による溶媒の抽出除去、凍結乾燥によりゲル状シートの網状組織を保ったままの溶媒の除去などがあげられるが、ゲル状シートの構造を著しく変化させることなく溶媒を除去するためには、揮発性溶剤による抽出除去が好ましい。この揮発性溶剤としては、例えばベン

ゼン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三塩化三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、その他メタノール、エタノールなどのアルコール類などがあげられる。延伸はゲル状シートの原反を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で 2 軸延伸する。2 軸延伸は、同時または逐次のどちらであってもよい。

加熱温度は、原反のポリオレフィン結晶分散温度から結晶熔点  $+20^\circ\text{C}$  までの範囲が好ましい。具体的にはポリエチレンで  $90^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$  の範囲で、さらには  $100^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$  の範囲が好ましい。加熱温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で延伸において破膜し易く高倍率の延伸ができない。一方結晶熔点を大きく越える場合には、樹脂の過度の溶融により延伸ができない。

また、延伸倍率は、原反の厚さによって異なるが、1 軸方向で少なくとも 2 倍以上、好ましくは

5 倍以上、面倍率で 10 倍以上、好ましくは 25 倍以上である。面倍率が 10 倍未満では高強度でかつ高容孔率の薄膜が得られないために好ましくない。なお、延伸後に熱処理を施すことにより熱安定性および強度などを改善することができる。

以上のような調製条件の制御により、得られるポリオレフィン多孔性薄膜の厚さを  $50 \text{ }\mu\text{m}$  以下、空孔率を 40% 以上、破断強度を  $200 \text{ kg/cm}^2$  以上でかつ粒子透過法で測定した貫通孔径を  $0.001 \text{ }\mu\text{m} \sim 0.1 \text{ }\mu\text{m}$  とすることができる。アルカリ金属塩とポリエチレングリコールは均質な溶液を調製した後含浸、塗布またはスプレーすることによりポリオレフィン膜の孔中へ充填することができる。アルカリ金属塩とポリエチレングリコールはニトロメタン、メタノール、水、アセトニトリル、アセトン、クロロホルム、メチルエチルケトン等の溶媒に溶解させた後混合するか、あるいは溶液状の低分子量ポリエチレングリコール中に直接アルカリ金属塩を溶解させて均質な溶液とする。含浸法は当該溶液中にポリオレフィン多孔膜を浸漬し、超

音波キャピテーションや減圧脱気により多孔膜中の残存空気と溶液を置換し、過剰の溶液を取り除いた後、必要に応じて溶媒を風乾または加熱により除去する。塗布またはスプレー法は多孔膜を濾布、濾紙、フィルター等の上に置いて溶液を塗布、またはスプレーし、減圧または風乾、加熱等の操作により溶媒を除去する。

本発明において開示される電解質薄膜は厚さ  $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $2 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 、空孔率が  $40\% \sim 90\%$ 、より好ましくは  $60\% \sim 90\%$ 、平均貫通孔径が  $0.001 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.005 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、破断強度が  $200 \text{ kg/cm}$  以上、より好ましくは  $500 \text{ kg/cm}$  である固体高分子多孔膜の空孔中にイオン導電体を充填して成り、室温での実効抵抗が  $0.05 \sim 500 \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは  $0.05 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$  であり、かつ実質的に固体であってフレキシブルであるという特徴をもつ。

さらに本発明において、注目されるべき特徴の一つに多孔膜の空孔中に充填されるイオン導電体が固体状であっても液体状であってもよいという

点にある。例えば、分子量約 600 以下のポリエチレングリコール類、およびそのアルカリ金属塩との複合体は常温で液体状を保つことができる。また、モノオール、ジオール、ポリオール構造をもつポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、またはそれらの共重合体の多くは液体状のポリエーテルである。これらの液体状のポリエーテル類やポリエステル、ポリイミン等の液状高分子およびそのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩またはプロトン酸の複合体は本発明の固体高分子多孔膜の空孔中に毛管凝縮力を応用して不動化させ、実質的に固体状の薄膜電解質を化体することができる。不動化液体電解質膜を調製するためには液体の表面張力、および液体と固体高分子多孔膜との接触角が重要であり、 $20^\circ$  における液体の表面張力が  $70 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$  以下、好ましくは  $50 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$  以下であり、且つ  $20^\circ$  における接触角が  $90^\circ$  以下、好ましくは  $70^\circ$  以下であることが必要である。

本発明の電解質薄膜の用途としては、一次電池、

二次電池、エレクトロクロミックデバイス、大容量キャパシター、センサーなどがある。これらの電気化学的プロセスにおいて、消費される電気エネルギーや発電エネルギーは電解質の電気抵抗によるオーム損に関係するところが大きいので、低抵抗の電解質膜が要求される。膜の抵抗は次式により表される。

$$R = K \cdot l / A$$

ここに、 $l$  は膜の厚さ ( $\text{cm}$ )、 $A$  は断面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $K$  は比例定数で、一辺の長さが単位長、一般に  $1 \text{ cm}$  なる立方体の電気抵抗を示し、比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) とよばれる。実用的な特性値としては膜の単位面積についての抵抗値である実効抵抗  $R'$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) で示す。

$$R' = A \cdot R = K \cdot l$$

導電性薄膜の実効抵抗は上式に示されるように比抵抗と膜厚により決定されるが、温度や共存物によっても影響をうける。実用的な観点から室温での  $R'$  値が低いことが必要であり、大面積化が可能な場合でも、例えば  $1,000 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であるこ

とが望ましい。

#### (実施例)

以下に本発明を実施例により説明する。

なお、膜の評価は次の方法を用いた。

- (1) 膜厚：膜断面を走査型電子顕微鏡により測定
- (2) 破断強度：ASTM D882 準拠
- (3) 平均貫通孔径：粒子透過法
- (4) 空孔率：水銀ポロシメーター法
- (5) 膜抵抗：リチウムおよび白金電極を用い、アルゴン雰囲気中、 $25^\circ\text{C}$  において測定した複素インピーダンスプロットから求めた比抵抗値と膜厚値から実効抵抗を算出した。
- (6) 表面張力：ウィルヘルミー式表面張力測定
- (7) 接触角：液滴法

#### 実施例 1～7

重量平均分子量 ( $M_w$ )  $2 \times 10^4$  のポリエチレン 4.0 重量%を含む流動パラフィン ( $64 \text{ cst}/40^\circ\text{C}$ ) 混合液 100 重量部に 2, 6-ジ- $t$ -ブ



チル-P-クレゾール 0.125重量部とテトラキス  
(メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-  
-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)メタ  
ン0.25重量部を、酸化防止剤として加えて混合し  
た。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充  
填し、200℃迄加熱して90分間攪拌し均一な溶  
液とした。

1に示した。

以下余白

この溶液を加熱した金型に充填し、50℃迄急  
冷してゲル状シートを得た。このゲル状シートを  
塩化メチレン中に60分間浸漬した後、平滑板に  
はり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥し、流  
動パラフィン量が異なる7種類の原反シートを得  
た。得られた原反シートを115℃～130℃の温度  
で同時二軸延伸を行い、得られた延伸膜を塩化メ  
チレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出  
除去した後、乾燥して多孔性薄膜を得た。これら  
の膜をポリエチレングリコール300に過塩素酸リ  
チウムを15モル%溶解させた溶液にて浸漬した  
後、減圧脱気した。この様にして得られたポリエ  
チレン多孔膜および、電解質薄膜の特性値を表-

表-1

| 実施例 | 多孔膜<br>の膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | 多孔膜の<br>空隙率<br>(%) | 多孔膜の<br>破断強度<br>( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) | 多孔膜の平<br>均貫通孔径<br>$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) | 最大孔径<br>$d_o$ ( $\mu\text{m}$ ) | $d_o/d_{50}$ | 電解質薄膜<br>の実効抵抗<br>( $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ ) |
|-----|---------------------------------|--------------------|---|--|---------------------------------|--------------|--|
| 1   | 0.6                             | 52.8               | 312   | 0.038  | 0.043                           | 1.13         | 25   |
| 2   | 0.7                             | 68.0               | 1060  | 0.010  | 0.017                           | 1.18         | 18   |
| 3   | 1.6                             | 81.2               | 2030  | 0.009  | 0.011                           | 1.21         | 36   |
| 4   | 4.0                             | 40.4               | 501   | 0.085  | 0.095                           | 1.12         | 220  |
| 5   | 12                              | 80.5               | 2830  | 0.025  | 0.028                           | 1.22         | 250  |
| 6   | 22                              | 63.0               | 1390  | 0.030  | 0.035                           | 1.16         | 600  |
| 7   | 38                              | 75.0               | 1700  | 0.020  | 0.023                           | 1.15         | 960  |

## 実施例 8 ~ 11

表 - 2 に示した。

以下余白

実施例 1 ~ 7 に記載の方法により、多孔性ポリエチレン薄膜を調製し、平均分子量約 240 (実施例 8)、および平均分子量約 540 (実施例 9) のポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・モノエーテル、平均分子量約 340 のポリプロピレングリコール・モノエーテル (実施例 10)、および平均分子量約 400 のポリエチレングリコール (実施例 11) のそれぞれ過塩素酸リチウム混合溶液に浸漬した後、減圧脱気した。

これらの膜をガス透過率測定用に作成したセルにセットして一次側にゲージ圧で 10 kg/cm<sup>2</sup> の酸素、および窒素を加圧し透過してくるガス量を測定し、それぞれの電解質薄膜の加圧下および、減圧下において溶液が多孔膜の空孔中に安定に不動化されていることを観察した。浸漬に用いた混合溶液の過塩素酸リチウム濃度、表面張力、多孔性ポリエチレン薄膜との接触角、酸素および窒素ガスの透過速度比、および酸素インピーダンス測定から求めた実効抵抗値を多孔膜の特性値とともに

表 - 2

| 実施例 | 膜 厚<br>( $\mu$ m) | 空孔率<br>(%) | 破断<br>強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 平均貫通<br>孔径<br>$d_{50}$ ( $\mu$ m) | 最大孔径<br>$d_{100}$ ( $\mu$ m) | $d_{50}/d_{100}$ | LiClO <sub>4</sub><br>(モル%) | 表面張力<br>(dyne/cm <sup>2</sup> ) | 接触角<br>(°) | 透<br>過<br>速<br>度<br>比<br>O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | 実効抵抗<br>(ohm·cm) |
|-----|-------------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------|---|------------------|
| 8   | 10                | 80.0       | 1.300                             | 0.020                             | 0.024                        | 1.20             | 13.3                        | 32.1                            | 16.3       | 2.4   | 83               |
| 9   | 10                | 80.0       | 1.300                             | 0.020                             | 0.024                        | 1.20             | 38.0                        | 34.6                            | 30.7       | 2.8   | 40               |
| 10  | 10                | 80.0       | 1.300                             | 0.020                             | 0.024                        | 1.20             | 19.4                        | 30.1                            | 18.2       | 2.2   | 830              |
| 11  | 2.0               | 75.0       | 2.500                             | 0.020                             | 0.023                        | 1.15             | 29.7                        | 46.5                            | 62.3       | 2.2   | 25               |

比較例 1 ~ 2

実施例 8 ~ 10 にて調製した膜厚  $10.0 \mu\text{m}$  の多孔性ポリエチレン薄膜を水 (比較例 1)、およびプロピレンカーボネート (比較例 2) に浸漬した後減圧脱気したところ、いずれも空孔中に充填、不動化することができなかった。

比較例 3 ~ 4

膜厚  $2.5 \mu\text{m}$ 、空孔率 38%、最大孔径  $0.2 \times 0.02 \mu\text{m}$ 、のポリプロピレン製多孔膜 (市販のジュラガード 2400® - 比較例 3)、および該多孔膜を 1 Torr の空気気流中出力 0.3 kW で 60 秒間プラズマ処理膜 (比較例 4) したものを、それぞれ、ポリエチレングリコール 400 にチオシアン酸リチウムを 22.4 モル% 溶解した溶液に浸漬した後、減圧脱気したが、いずれも空孔中に充填不動化することができなかった。多孔膜の平均貫通孔径の測定値は  $0.12 \mu\text{m}$  であった。

## (発明の効果)

本発明によれば、膜厚  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  で平均貫通

孔径が  $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$  の多孔膜中に毛管凝縮作用を利用してイオン導電体を取り込み包含することにより、液洩れのない力学的強度のすぐれた、フレキシブルな大面積型の薄膜電解質が提供され、薄膜化により室温での実効抵抗値を  $1,000 \Omega \cdot \text{cm}$  以下、あるいは  $500 \Omega \cdot \text{cm}$  以下にすることも可能である。

特許出願人

東亜燃料工業株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 石 田 敬

弁理士 古 賀 哲 次

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)4月19日

【公開番号】特開平1-158051

【公開日】平成1年(1989)6月21日

【年通号数】公開特許公報1-1581

【出願番号】特願昭63-237500

【国際特許分類第5版】

C08J 9/00 9268-4F

H01B 1/06 A 7244-5G

H01M 10/40 A 8939-4K

手続補正書

平成5年6月30日

特許庁長官 麻生 波 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第237500号

2. 発明の名称

薄膜電解質

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 東燃株式会社

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 03-3504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗

(外4名)



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

明細書第25頁、表-1の「 $d_0/d_{10}$ 」の欄の5行目(実施例5に相当)の「1.22」を「1.12」に補正する。